

Энергия образования новых поверхностей при размельчении твёрдого тела

Чебыкин Дмитрий Денисович

Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте

Соколова Наталья Марковна, к.ф.-м.н.

capshinigami@mail.ru

Удельную энергию механического измельчения вещества при трении об абразив мы оцениваем так:

$$a = \frac{A}{\Delta m}, \quad (1)$$

где A – работа, совершённая против сил трения, Δm – масса вещества, превращённого в порошок.

Эта величина для каждого вещества имеет своё, характерное для него, значение, которое сопоставимо с известными нам характеристиками их механических свойств [1]. Так, например, для прочных Ni и W она равна (3,73 и 4,40) МДж/кг соответственно, а для Sn и Cd существенно ниже – (0,884 и 1,01) МДж/кг. Но удельная работа и прочность – величины разной размерности, поэтому возможно только качественное их сравнение.

Характеристики разрушения вещества теплом имеют одинаковую с a размерность. Удельная теплота плавления исследованных металлов оказалась на порядок меньше её, а с теплотой испарения вещества a имеет не только один и тот же порядок, но и одинаково с ней меняется при переходе от металла к металлу. Для взятых выше в качестве примеров Ni и W энергия сублимации составляет (7,23 и 4,55) МДж/кг, а для Sn и Cd – (0,777 и 0,941) МДж/кг. [2]. Цифры свидетельствуют о безусловной связи между этими величинами.

Прежде, чем более подробно остановиться на её обсуждении, заметим: a зависит от условий опыта. Так, чем мельче диспергирование, тем больших энергетических затрат оно требует [1]. Характер зависимости удельной энергии от среднего размера частиц образовавшегося порошка – l определён в [3]. Оказалось, что $a=f(1/l)$ – полиномиальная кривая, то есть возрастание a при уменьшении l имеет предел – точку пересечения кривой с осью ординат – a_0 . Она имеет тот же порядок, что и все полученные ранее на опыте значения a , но постоянна для каждого металла, поэтому именно её наиболее удобно сравнивать с любой другой его характеристикой.

При диспергировании так же, как при сублимации, рвутся связи между атомами твёрдого тела. Но в первом случае этот процесс имеет место только для тех атомов, которые выводятся на поверхность образующихся частиц. Попробуем оценить энергию, требуемую для появления этих поверхностей в процессе диспергирования абразивом: в этом случае средний размер образовавшихся частиц заранее задан размером частиц используемого абразива.

При появлении новой поверхности рвётся по одной связи у каждого атома, находящегося на ней. Пусть энергия одной связи ε_0 , а n – число атомов, находящихся на вновь образованных поверхностях превращённого в порошок вещества. Тогда энергия разрыва межатомных связей при размельчении единицы массы будет:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 n. \quad (2)$$

Энергию одной связи примем равной удвоенному значению энергии сублимации, деленной на число ближайших соседей – координационное число z [4]:

$$\varepsilon_0 = \frac{2\varepsilon_c}{z}. \quad (3)$$

Число атомов найдём через отношение площади всей образовавшейся при размельчении вещества поверхности ΔS к площади сечения атома этой поверхностью:

$$n = \frac{\Delta S}{4\pi r^2} \cdot \frac{1}{\Delta m}. \quad (4)$$

Оценим ΔS , умножив поверхность одной частицы – $6l^2$ – на число частиц. Оно будет равно отношению массы вещества, превращённого в порошок (Δm), к массе одной частицы, которая найдётся по плотности вещества ρ и объёму – l^3 .

$$\Delta S = 6l^2 \cdot \frac{\Delta m}{\rho l^3}. \quad (5)$$

Уравнение получено при двух допущениях: образовавшиеся частицы имеют форму куба со стороной l и их общая поверхность много больше первоначальной.

Энергия разорванных при диспергировании межатомных связей в единице массы образовавшегося порошка будет:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_c}{\rho z} \cdot \frac{1}{lr^2}. \quad (7)$$

Эта энергия обратно пропорциональна линейному размеру образующихся при диспергировании частиц. Результат совпадает с опытной зависимостью – $a=f(1/l)$, о которой речь шла выше. Примем это за свидетельство справедливости используемой модели.

Аналогичный результат был получен и в [1], где энергия образования новых поверхностей оценивалась по экспериментальным значениям поверхностной энергии:

$$a_\sigma = \frac{\sigma}{\rho l}. \quad (8)$$

Энергия образования новых поверхностей, найденная по (8), оказалась в 10^5 раз меньше общих энергетических затрат на диспергирование.

По (7) можно оценить энергию разрыва межатомных связей при диспергировании единицы массы вещества, приняв r равным 10^{-10} м. Полученный результат совпал с предыдущим.

Видимо, при дроблении вещества образованию каждой частицы предшествуют процессы, в которых задействованы все атомы образовавшегося порошка, а не только те, которые при этом были выведены на поверхность. Действительно, только при $l=r$ энергия, оценённая не только по (7), но и по (8), имеет порядок работы, затраченной на этот процесс.

Список публикаций:

- [1] Соколова Н. М. // Физико-технические характеристики процессов измельчения вещества. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – № 10. – Т. 76. – С. 54-57.
- [2] Киттель Ч. // Введение в физику твёрдого тела. – М.: Наука. – 1978. – 790 с.
- [3] Чебыкин Д. Д., Соколова Н. М. // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 7/2. – С. 122-125
- [4] Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. // Введение в физику поверхности. – М.: Наука. – 2005. – 499 с.

Особенности химической связи в кобальтсодержащих нанокompозитах

Чечеватов Андрей Игоревич

Семинистая Татьяна Валерьевна,

Южный федеральный университет

Яловега Галина Эдуардовна, д.ф.-м.н.

andrey.chechevatov@mail.ru

Гибридные наноматериалы на основе полимеров обладают превосходными электрическими, магнитными, электрохимическими и газочувствительными свойствами. Введение солей кобальта в органическую матрицу по разному влияет на проводимости композитных материалов в зависимости от способа которым металлы встраиваются в полимер: образует ли металл координационные связи с CN группой полимера или наночастицы металлов и цепочки полимеров формируются в композите независимо друг от друга.

В связи с этим целью данной работы является анализ особенностей химической связи атомов кобальта с матрицей полимера методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского поглощения.

Для определения фазового состава, локальной и электронной структуры кобальтсодержащих нанокompозитных пленок CoOx/PAN с органической матрицей, полученных методом пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения при невысоком вакууме была использована методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и рентгеновской спектроскопии поглощения XANES. Экспериментальные XPS линии Co 2p и результат их разложения на компоненты показан на рисунке (рис.1 а). Линия Co 2p состоит из двух пиков: 2p_{3/2} на 781.5 эВ и 2p_{1/2} на 797.5 эВ, образованных в результате спин-дуплетного расщепления 2p уровня. Разложение на компоненты низкоэнергетического пика Co2p_{3/2} показало, что две наиболее интенсивные компоненты (пики В и С) на 781 эВ и 782.1 эВ относятся, соответственно, к